

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249537

(43)Date of publication of application : 22.09.1997

---

(51)Int.CI. A61K 7/13

---

(21)Application number : 08-084749 (71)Applicant : SHISEIDO CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1996 (72)Inventor : MARUYAMA TOMOKO  
YASUDA MASAAKI

---

## (54) OXIDATION HAIR DYE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an oxidation hair dye comprising an oil-in-water type emulsion prepared by a specific means, composed of an oxidation dye-contg. 1st agent and an oxidizing agent-contg. 2nd agent, retaining its viscosity even after mixing the above tow agents, and causing no dripping.

**SOLUTION:** An oil-in-water type emulsion is obtained by first preparing an oil-in-water-soluble solvent type emulsion by adding a hydrophilic nonionic surfactant to a water-soluble solvent followed by adding an oily ingredient to the resultant solution, followed by diluting the resultant emulsion with water. This oxidation hair dye is composed o a 1st agent and a 2nd agent. The above oil-in-water type emulsion can be used in at least one party of the 1st and 2nd agents, and a dripping after mixing the above two agents can be prevented. In particular, when the above emulsion is to be used as the 1st agent, an oxidation dye is added to the water-soluble solvent at the 1st stage of the preparation of this emulsion; thereby the dispensability of the oxidation dye in the system is greatly improved, leading to shortening the time needed for the oxidation hair dye production process.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249537

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

A 61 K 7/13

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

A 61 K 7/13

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平8-84749

(22)出願日 平成8年(1996)3月13日

(71)出願人 000001959

株式会社資生堂

東京都中央区銀座7丁目5番5号

(72)発明者 円山 朋子

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(72)発明者 安田 正明

神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社資生堂第一リサーチセンター内

(74)代理人 弁理士 館野 千恵子

(54)【発明の名称】 酸化染毛剤およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とからなり、使用直前に混合される2剤型の酸化染毛剤であって、毛髪に塗布したときの操作性(毛髪への付着性、のばしやすさ)がよく、しかも毛髪の感触が良好で、塗布後放置中の粘度低下が少なく、垂れ落ちしにくい酸化染毛剤とその製造方法を提供する。

【解決手段】 第1剤および/または第2剤として、第1段階として親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒中に添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加して得られる水中油型エマルジョンを含める。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とからなり、使用直前に混合される2剤型の酸化染毛剤であって、第1剤および/または第2剤が、第1段階として親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒中に添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加して得られる水中油型エマルジョンを含んでなることを特徴とする酸化染毛剤。

【請求項2】 酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とからなり、使用直前に混合される2剤型の酸化染毛剤の製造方法であって、第1剤の製造方法が、第1段階として水溶性溶媒中に酸化染料および親水性非イオン界面活性剤を添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加することにより行われることを特徴とする酸化染毛剤の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化染毛剤およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、毛髪に塗布したときの操作性（毛髪への付着性、のばしやすさ）がよく、しかも毛髪の感触が良好で、塗布後放置中の粘度低下が少なく、垂れ落ちしにくい酸化染毛剤およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 染毛剤は、使用時に毛髪に保持され易くし毛髪から垂れ落ちるのを防止するため、適度の粘度を有することが要求される。このため、これらの染毛剤は乳化剤として調製されることが多い。従来より、これらの染毛剤は水中油型乳化物として調製されていた。その理由は、染毛剤における主剤である染料は通常水溶性であり、水中油型乳化物においては外相である水相中に含有されるため、毛髪に対して親和性があり毛髪内部に浸透し易いこと、使用に際してはべたつかず好ましい使用感が得られること、シャンプーにより容易に洗い流せる等の利点を有しているからである。

【0003】 以下、このような水中油型乳化物を用いた染毛剤の一例として、主剤に酸化染料を用いた2剤型の酸化染毛剤を説明する。2剤型の酸化染毛剤は、第1剤と第2剤とから構成されている。この第1剤は水中油型乳化物として調製されており、外相である水相中には酸化染料、アンモニア、アルカノールアミン等のアルカリ剤等が含有されている。一方、第2剤には、酸化染料に反応して酸化染料を発色させる酸化剤が含有されている。このような2剤型染毛剤は、使用直前に両者が混合され、酸化剤を酸化染料に作用させて毛髪に塗布することにより、毛髪内で酸化染料の酸化反応が進行し毛髪を染色するものである。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような水中油型乳化物においては、安定な乳化系を得るために配合できる油分の量および種類の制限があった。また、第1剤、第2剤がそれぞれ単独では安定であっても、2剤混合後の安定性が悪く、塗布後放置中に粘度が低下して垂れ落ちることがあるという問題点もあった。このため、従来は粘度維持のために高級アルコールや高級脂肪酸等を用いる必要があり、このためコスト高になるという欠点があると共に、粘度維持の点からも十分なものではなかった。

【0005】 本発明はこのような従来の事情に鑑みてなされたものであり、毛髪に塗布したときの操作性がよく、しかも毛髪の感触が良好で、塗布後放置中の粘度低下が少なく、垂れ落ちしにくい酸化染毛剤およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上述した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の方法で調製した水中油型エマルジョンを用いたならば、2剤混合後も粘度低下がなく、垂れ落ちしない酸化染毛剤が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 すなわち、本発明は、酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とからなり、使用直前に混合される2剤型の酸化染毛剤であって、第1剤および/または第2剤が、第1段階として親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒中に添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加して得られる水中油型エマルジョンを含んでなることを特徴とする酸化染毛剤である。

【0008】 またその製造方法は、酸化染料を含有する第1剤と、酸化剤を含有する第2剤とからなり、使用直前に混合される2剤型の酸化染毛剤の製造方法であって、第1剤の製造方法が、第1段階として水溶性溶媒中に酸化染料および親水性非イオン界面活性剤を添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加することにより行われることを特徴とする。

【0009】 次に本発明の構成を説明する。本出願人は、第1段階として親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒中に添加し、次にこれに油相を添加して水溶性溶媒中油型エマルジョンを調製し、第2段階として該エマルジョンに水を添加して得られる水中油型エマルジョンが非常に安定なものであることをすでに見出している（特公昭57-29213号公報）。

【0010】 本発明は上記水中油型エマルジョンを用いたものであり、この水中油型エマルジョンは、例えば、酸化エチレン15モル以上を付加重合させた親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒に溶解させた後、油相を添加し、表面張力の小さいことを利用して界面に親水性非

50

イオン界面活性剤を効率よく配向させた後、水を徐々に添加することにより水溶性溶媒に水相を代行させる乳化方法で得られる水中油型エマルジョンである。

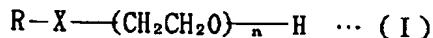
【0011】本発明において安定なエマルジョンを得るために使用される界面活性剤の一般的特徴を述べれば、炭素数8～30個となる親油基にエチレンオキサイドを15～120モル付加したもの、又はエチレンオキサイド(15モル以上)とプロピレンオキサイド(1～30モル)を付加したものがよい。かかる親水性非イオン界面活性剤はいずれも高分子量物質であるために、いきなり油-水系に利用し、強固な界面膜を持たせた安定な乳化物を得ようとしても不可能であるが、第一段階として水溶性溶媒中に添加し、次いで油相を添加する方法をとれば界面活性剤を界面に効率よく配向させることができ、かかる後に水相を添加することにより安定なエマルジョンを製造することができるものである。

【0012】次に、本発明で用いられる親水性非イオン活性剤をタイプI～IXに分類し、具体的に述べる。

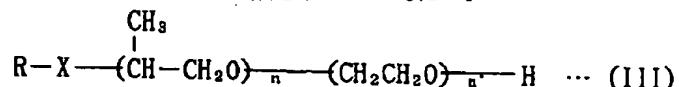
タイプ(I) :

【0013】

【化1】

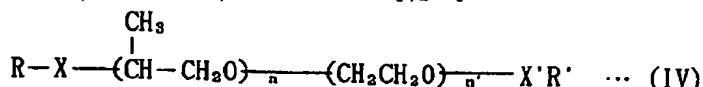


【0014】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、アルケン、アリール又はステロイド基を示し、Xはエーテル又はエステル基を示し、nは15～120の整数を示す。)



【0018】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、アルケン、アリール、ステロイド基を示し、Xはエーテル又はエステル基を、nは1～30の整数を、n'は15以上の整数を示す。)

タイプ(III)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、セタノール、コレス



【0020】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、アルケン、アリール、ステロイド基を示し、Xはエーテル又はエステル基を、R'は炭素数2～18のアルカン、アルケン基を示す。)

タイプ(IV)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、セタノール、コレスタノール及びコレステロールのプロピレンオキサイド1～12モル付加物に、エチレンオキサイド20～80モル付加させたタイプ(III)の化合物の2-エチルヘキサン酸又はイソステアリン酸エステルである。

タイプ(V) :

【0021】

\*す。)

タイプ(I)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、ラノリン及びそれらの脂肪酸、アルコール類のエチレンオキサイド15～80モル付加物と、コレスタノール又はコレステロールのエチレンオキサイド15～60モル付加物である。

タイプ(II) :

【0015】

【化2】



【0016】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、アルケン、アリール、ステロイド基を示し、Xはエーテル又はエステル基、nは20以上の整数を、X'はエステル基、R'は炭素数2～18のアルカン、アルケン基を示す。)

タイプ(II)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、ラノリン及びそれらの脂肪酸、アルコール類のエチレンオキサイド20～80モル付加物の2-エチルヘキサン酸又はイソステアリン酸エステルと、コレスタノール又はコレステロールのエチレンオキサイド15～60モル付加物の2-エチルヘキサン酸及びイソステアリン酸エステルである。

タイプ(III) :

【0017】

【化3】

20 20モル付加物の2-エチルヘキサン酸又はイソステアリン酸エステルと、コレスタノール又はコレステロールのエチレンオキサイド15～60モル付加物の2-エチルヘキサン酸及びイソステアリン酸エステルである。

タイプ(IV) :

【0019】

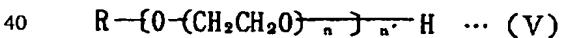
【化4】

30※タノール及びコレステロールのプロピレンオキサイド1～12モル付加物に、更にエチレンオキサイド20～80モルを付加させたものである。

タイプ(V) :

【0022】

【化5】



【0022】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、アルケン、ヒドロキシカルボン酸のエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ソルビタン、ペンタエリスリットのエステル残基を示し、nは4～50の整数を、n'は2～6の整数を示し、n×n'はいずれの組合せの場合でも30以上である。)

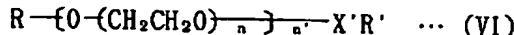
タイプ(V)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、ヒマシ油及び硬化ヒマ

シ油のエチレンオキサイド30~80モル付加物である。

タイプ(VI) :

【0023】

【化6】



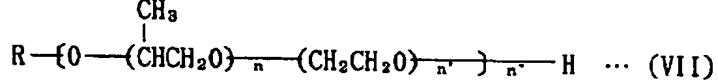
【0024】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、ア

ルケン、ヒドロキシカルボン酸のエチレングリコール、

プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエ

タン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ソルビ

タン、ペンタエリスリットのエステル残基を示し、nは\*



【0026】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、ア

ルケン、ヒドロキシカルボン酸のエチレングリコール、

プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエ

タン、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ソルビ

タン、ペンタエリスリットのエステル残基を示し、nは\*

1~30の整数を、n'は4~50の整数を、n"は2

~6の整数を示し、n'×n"はいずれの組合せの場合

でも30以上である。)

\* 4~50の整数を、n'は2~6の整数を、X'はエス

テル基を、R'は炭素数2~18のアルカン、アルケン

基を示す。)

タイプ(VI)中、本発明における親水性非イオン界面活

性剤として特に好ましいものは、ヒマシ油及び硬化ヒマ

シ油のエチレンオキサイド30~80モル付加物の2-

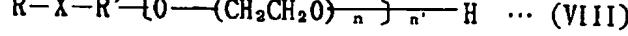
エチルヘキサン酸又はイソステアリン酸エステルであ

る。

タイプ(VII) :

【0025】

【化7】



【0028】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、ア

ルケン基を示し、Xはエーテル又はエステル基を、R'

は炭素数3~6のグリセリン、トリメチロールエタン、

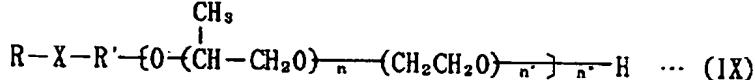
トリメチロールプロパン、ソルビトール、ソルビタン、

ペンタエリスリット残基を、nは1~50の整数を、

n'は2~5の整数を示し、n×n'はいずれの組合せ

の場合でも30以上である。)

タイプ(VIII)中、本発明における親水性非イオン界面★



【0030】(式中、Rは炭素数8以上のアルカン、ア

ルケン基を示し、Xはエーテル又はエステル基を、R'

は炭素数3~6のグリセリン、トリメチロールエタン、

トリメチロールプロパン、ソルビトール、ソルビタン、

ペンタエリスリット残基を、nは1~10の整数を、

n'は10~50の整数を、n"は2~5の整数を示し、n'×n"はいずれの組合せの場合でも30以上である。)

タイプ(IX)中、本発明における親水性非イオン界面活性剤として特に好ましいものは、オレイン酸モノグリセライド又はパチルアルコールのプロピレンオキサイド1~12モル付加物に、更にエチレンオキサイド20~80モルを付加させたものである。

【0031】なお、前記した親水性界面活性剤の中より

★活性剤として特に好ましいものは、オレイン酸モノグリセライド及びステアリルグリセリールエーテル(パチルアルコール)のエチレンオキサイド20~100モル付加物である。

30 タイプ(IX) :

【0029】

【化9】

1種類のみ選択し使用しても良いし、又、必要により2種以上を組合せて使用しても良い。親水性界面活性剤の配合量は、第1剤または第2剤中、0.1~10.0重

40 量%であり、好ましくは1.0~5.0重量%である。

【0032】次に、水溶性溶媒は前記した親水性非イオン界面活性剤を溶解し、その後に添加する油相との界面に効率よく配向させる効果を持つものであり、低級一価アルコール類、低級多価アルコール類、ケトン類、アルデヒド類、エーテル類、アミン類、低級脂肪酸類、その他親水性で前記の界面活性剤を溶解するものであれば極めて広い範囲の物質から自由に選択することができる。

【0033】水溶性溶媒について具体的に示せば、メタノール、エタノール、プロパンノール、イソプロパンノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、グリセリ

ン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサンジオール2.5、2.3ブチレングリコール、ヘプタンジオール、2.4ヘキシレングリコール、1.5ペンタンジオール、1.4ブタンジオール、プロピレングリコール、1.3ブチレングリコール、ジブロピレングリコール等の多価アルコール(分子量600~2000)、アセトン、アセトニルアルデヒド、ジアセトアルコール等のケトン類、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、エチレンオキサイド、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル(モノイソブチルエーテル)、ジメチレングリコールモノエチルエーテル、ジメチレングリコールモノメチルエーテル、ジメチレングリコールモノブチルエーテル、ジメチレングリコールジエチルエーテル、エトキシトリグリコール、モノブロピレングリコールメチルエーテル、ジブロピレングリコールメチルエーテル、トリブロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、正ブチルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、エチルアミン、ビリジン、シクロヘキシルアミン等のアミン類、ギ酸、酢酸、酪酸、乳酸等の低級脂肪酸類、その他酢酸メトキシグリコール、乳酸メチル、乳酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、フルフリルアルコール等より選択されるものであり、エマルジョン調製にあたっては適当な水溶性溶媒を1種類使用しても良いし、また場合によっては2種以上の水溶性溶媒の混合によって界面活性剤の溶解性を自由にかえることができる所以非常に便利である。水溶性溶媒の配合量は、第1剤または第2剤中、0.1~50.0重量%であり、好ましくは1.0~10.0重量%である。

【0034】油分についてはシリコーン油、炭化水素油、エステル油等、無極性油から極性油まで、通常用いられる油分類は殆どすべて乳化可能である。具体的に例示すれば、ジメチルボリシロキサン、メチルフェニルボリシロキサン、ジフェニルボリシロキサン、メチルハイドロジエンボリシロキサン等のシリコーン油類、流動バラフィン、スクワラン、テルペン系炭化水素、その他合成炭化水素油類、直鎖又は分岐脂肪酸のグリセリンエステル、例えばグリセリルトリー-2-エチルヘキサノエート、グリセリルトリー-1ソステアレートなど、直鎖または分岐脂肪酸の分岐アルコールエステル、例えばト

リメチロールプロパン-トリー-2-エチルヘキサノエート、ベンタエリスリトール-テトラ-2-エチルヘキサノエートなど、その他、グリセリン-ソルビタン縮合物の2-エチルヘキシル酸エステル、ヘキサデシルアジベート等のエステル油分である。これらの油分は、1種類のみ選択し使用しても良いし、又、必要により2種以上を組合せて使用しても良い。油分の配合量は、第1剤または第2剤中、1.0~80.0重量%であり、好ましくは5.0~20.0重量%である。

10 【0035】本発明における水中油型エマルジョンの量的関係について、まず第1段階の水溶性溶媒中油型エマルジョンの組成は油分1~90部、水溶性溶媒1~90部、親水性非イオン界面活性剤0.2~10部の範囲で選択される。次に第2段階では該エマルジョン5~95部を水相成分95~5部で希釈して安定な水中油型エマルジョンを調整するものである。また、水中油型エマルジョンの製造方法についての詳細は特公昭57-29213号公報に記載した通りである。

【0036】本発明の水中油型エマルジョンは、第1剤、第2剤のうち少なくとも一方に用いることで、2剤混合後の垂れ落ちを防止することができる。特に本発明の水中油型エマルジョンを第1剤として用いる場合には、酸化染料を水中油型エマルジョンの第1段階で水溶性溶媒中に加えることによって第1剤を調製する。このようにすることによって、酸化染料の系中における分散性が非常に良くなり、製造工程に要する時間の短縮が容易に達成される。

【0037】第1剤中に含める酸化染料としては、例えばp-フェニレンジアミン、p-トルイレンジアミン、N-メチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-2メチル-p-フェニレンジアミン、N-エチル-N-(ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、クロル-p-フェニレンジアミン、N,N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)-p-フェニレンジアミン、メトキシ-p-フェニレンジアミン、2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン、2-クロル-6-ブロム-p-フェニレンジアミン、2-クロル-6-メチル-p-フェニレンジアミン、6-メトキシ-3-メチル-p-フェニレンジアミン、2,5-ジアミノアニソール、N-(2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、N-2-メトキシエチル-p-フェニレンジアミン等の1種または数種のNH<sub>2</sub>-基、NHR<sup>1</sup>-基またはN(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-基、(R<sup>1</sup>は炭素数1~4のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す。)を有するp-ジアミン類；2,5-ジアミノビリジン誘導体；バラアミノフェノール、2-メチル-4-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、3-クロロ-4-アミノフェノール、2,6-ジメチル-4-アミノフェノール-3,5-ジメチル-4-

アミノフェノール、2, 3-ジメチル4-アミノフェノール、2, 5-ジメチル-4-アミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、5-アミノサリチル酸等のp-アミノフェノール類、o-アミノフェノール類、o-フェニレンジアミン類、 $\alpha$ -ナフトール、o-クレゾール、m-クレゾール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、ベンズカテキン、ピロガロール、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2-メチルフェノール、ヒドロキノン、2, 4-ジアミノアニソール、m-トルイレンジアミン、4-アミノフェノール、レゾルシン、レゾルシンモノメチルエーテル、m-フェニレンジアミン、1-フェニル-3-メチル-5-ビラゾロン、1-フェニル-3, 5-ジメチル-ビラゾリジン、1-メチル-7-ジメチル-アミノ-4-ヒドロキシ-2-キノロン、m-アミノフェノール、4-クロロレゾルシン、2-メチルレゾルシン、2, 4-ジアミノフェノキシエタノール、3, 5-ジアミノ-トリフロロメチルベンゼン、2, 4-ジアミノ-フロロベンゼン、3, 5-ジアミノ-フロロベンゼン、2, 4-ジアミノ-6-ヒドロキシビリミジン、2, 4, 6-トリアミノビリミジン、2-アミノ-4, 6-ジヒドロキシビリミジン、4-アミノ-2, 6-ジヒドロキシビリミジン、4, 6-ジアミノ-2-ヒドロキシビリミジン、2, 6-ジアミノビリミジン等が挙げられる。これらの酸化染料の配合量は第1剤中、0. 1~10. 0重量%である。

【0038】本発明に係る酸化染毛剤における第2剤は、第1剤中の酸化染料に反応して酸化染料を発色させる酸化剤を含有するものである。本発明の水中油型エマルジョンを第2剤として用いる場合には、酸化剤を水中油型エマルジョン製造の第2段階における水にあらかじめ加えておくことによって第2剤を調製すればよい。

【0039】かかる酸化剤としては例えば、過酸化水素、過硫酸塩、過炭酸塩等が挙げられる。これらの酸化剤の配合量は、酸化染毛剤中、0. 1~10. 0重量%である。

【0040】なお、第1剤と第2剤との混合比は、第1剤に含有される主剤の効果を損なわなければ特に限定されるものではない。本発明において、第1剤、第2剤の一方または双方に通常の酸化染毛剤に用いられる他の成分、例えば、香料、pH調整剤、芳香族アルコール、多価アルコール等のアルコール類、カチオン界面活性剤、保湿剤、防腐剤、紫外線防止剤、金属封鎖剤、還元剤等を本発明の効果を損わない範囲で適宜配合することが可能である。

【0041】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は、これによって限定されるも

のではない。配合量は重量%である。

【0042】実施例1~3、比較例1~3

表1記載の組合せにて、各例ともアンモニア水(2.8%)を3.0重量%と、香料を適量と、イオン交換水残部とを加えた処方で酸化染毛剤の第1剤を調製した。この時の実施例1~3および比較例3の製造方法は次の通りである。

【0043】(1) 実施例1~3(第1剤)の製造方法  
まず親水性非イオン界面活性剤を水溶性溶媒に添加し50~55°Cに加熱溶解する。それを40°Cまで冷却し、染料及び安定化剤を添加し、溶解する。油相も50~55°Cに温度調節し、油相を徐々に攪拌しながら水溶性溶媒相に添加し乳化を行い、ゲルまたは水溶性溶媒中油型エマルジョンを得る。これをさらに、水相で希釈し、攪拌によって25~30°Cまで冷却すれば安定なゲルまたは水中油型エマルジョンを得る。

【0044】(2) 比較例3(第1剤)の製造方法

70~80°Cに加熱した水に、親水性非イオン界面活性剤および水溶性溶媒を溶解する。油相も70~80°Cに調節し、水相に徐々に攪拌しながら添加し乳化を行う。染料および安定化剤はあらかじめ35~40°Cに加熱した水に溶解しておく。乳化した相を40°Cまで徐冷した後、染料バーツを添加し、攪拌して水中油型エマルジョンを得る。

【0045】得られた各第1剤と、表2記載の処方による第2剤とを用い、以下の方法および基準で温度安定性および毛髪に適用した時の頭髪乾燥後のバサつき感、操作性および塗布後の垂れ落ちを評価した。その結果を表3に示す。

30 【0046】(1) 温度安定性の評価

<評価方法>各試料を50°Cで1カ月保存後、目視による観察を行った。

【0047】<評価基準>

◎: 不変である。

○: 若干、粘度が低下した。

△: わずかに分離した。

×: 分離した。

【0048】(2) 頭髪乾燥後のバサつき感の評価

<評価方法>評価専門パネルにより、各試料を用いて一連の染毛操作を行った場合の頭髪乾燥後のバサつき感を評価した。

【0049】<評価基準>

◎: バサつかず、なめらかである。

○: バサつかない。

△: ややバサつく。

×: 著しくバサつく。

【0050】(3) 操作性の評価

<評価方法>評価専門パネルにより、各試料を毛髪に塗布し、その操作性を評価した。

50 【0051】<評価基準>

11

◎: 毛髪への付着性がよく、のばし易い。

○: のばし易い。

△: のびが悪い。

×: 毛髪への付着性が悪く、塗布しにくい。

【0052】(4) 垂れ落ちの評価

&lt;評価方法&gt;評価専門パネルにより、各試料を毛髪に塗布し、垂れ落ちを評価した。

12

\*【0053】&lt;評価基準&gt;

◎: 粘度が低下せず、全く垂れ落ちない。

○: 垂れ落ちない。

△: 若干の垂れ落ちが見られる。

×: 粘度が低下し、垂れ落ちる。

【0054】

\*【表1】

配合成分	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
ポリオキシエチレン(40モル)セチルエーテル	2.0	—	2.0	—	—	2.0
ポリオキシエチレン(20モル)セチルエーテル	—	2.0	—	—	—	—
ポリオキシブロピレン(12モル)ラウリルエーテル	2.0	1.0	2.0	—	—	2.0
ポリオキシエチレン(5モル)セチルエーテル	2.0	1.0	2.0	—	—	2.0
ポリオキシラノリンアルコール誘導体	—	2.0	—	—	—	—
エチレングリコール200	5.0	—	5.0	—	—	5.0
ジブロビレングリコール	5.0	—	—	—	—	5.0
プロビレングリコール	—	1.0	—	—	5.0	—
KOH	—	—	—	—	0.4	—
ジメチルポリシロキサン(20cs)	75.0	—	55.0	—	—	75.0
スクワラン	—	20.0	—	—	—	—
脱臭ラノリン	—	40.0	—	—	—	—
精製ワセリン	—	1.0	—	—	—	—
ミツロウ	—	2.0	—	—	—	—
ヘキサデシルアジペイト	—	24.0	—	—	—	—
ステアリン酸	—	—	—	—	8.0	—
ステアリルアルコール	—	—	—	—	4.0	—
ステアリン酸ブチル	—	—	—	—	6.0	—
パラフェニレンジアミン	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
L-アスコルビン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EDTA塩	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0055】

※※【表2】

## 第2剤の配合処方

(1) 流動バラフィン	1.0	重量%
(2) ステアリルアルコール	3.0	
(3) ポリオキシエチレン(20)セチルエーテル	0.5	
(4) ラウリル硫酸ナトリウム	1.0	
(5) 過酸化水素水(30%)	20.0	
(6) メチルバラベン	適量	
(7) 硫酸ナトリウム	適量	
(8) リン酸緩衝液	pH 3に調整	
(9) イオン交換水	残余	

【0056】(製法) (9)を加熱し、(6)を溶解する。そ  
こに、加熱融解させた(1)～(4)を徐々に添加し、冷却す  
る。更に、(5)、(7)、(8)を添加する。

50 【0057】

【表3】

評価	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
温度安定性	◎	◎	◎	○	○	×
頭髪乾燥後のバサつき感	◎	◎	◎	×	△	○
操作性	◎	◎	◎	△	○	△
塗布後の垂れ落ち	◎	◎	◎	×	○	△

【0058】表3の結果から明らかなように、本発明品は比較品に比べて、優れた酸化染毛剤であった。次に、\* (1) エチレングリコール 200  
 (2) ジブロビレングリコール  
 (3) ポリオキシエチレン (40モル付加)  
 セチルエーテル 2. 0  
 (4) ポリオキシプロピレン (12モル付加)  
 ラウリルエーテル 2. 0  
 (5) ポリオキシエチレン (5モル付加)  
 セチルエーテル 2. 0  
 (6) ジメチルボリシリコサン (20cs) 75. 0  
 (7) コラーゲン加水分解物 0. 1  
 (8) カルボキシビニルポリマー 0. 5  
 (9) 香料 適量  
 (10) L-アスコルビン酸 0. 5  
 (11) EDTA塩 0. 2  
 (12) バラフェニレンジアミン 1. 0  
 (13) アンモニア水 (28%) 5. 0  
 (14) イオン交換水 バランス

(製法) (1)、(2)に(3)、(4)、(5)、(9)を溶解し、70°Cに加熱後、RTまで冷却し、(7)、(10)、(11)、(12)を溶解させた後、(6)を添加し、ホモミキサー処理により乳化す

\* 本発明による第1剤の処方例を挙げる。

【0059】実施例4

5. 0 重量%

【0060】実施例5

5. 0 重量%

※る。次に該乳化物に(8)を溶解させた(13)、(14)を添加することにより、水中油型染毛剤を得た。

(1) エチレングリコール 200  
 (2) ジブロビレングリコール  
 (3) ポリオキシエチレン (40モル付加)  
 セチルエーテル 2. 0  
 (4) ポリオキシプロピレン (12モル付加)  
 ラウリルエーテル 2. 0  
 (5) ポリオキシエチレン (5モル付加)  
 セチルエーテル 2. 0  
 (6) ジメチルボリシリコサン 75. 0  
 (7) アミノ変性シリコーン 0. 5~1. 0  
 (信越化学工業株式会社: APS-10-DMS)  
 (8) 香料 適量  
 (9) L-アスコルビン酸 0. 5  
 (10) EDTA塩 0. 2  
 (11) バラフェニレンジアミン 1. 0  
 (12) アンモニア水 (28%) 8. 0  
 (13) イオン交換水 バランス

(製法) (1)、(2)に(3)、(4)、(5)、(8)を溶解し、70°Cに  
加熱後、RTまで冷却し、(7)、(9)、(10)、(11)を溶解さ  
せた後、(6)を添加し、ホモミキサー処理により乳化す \*

る。次に該乳化物に(12)、(13)を添加することにより、  
水中油型染毛剤を得た。

## 【0061】実施例6

(1) プロピレン glycol	7.0 重量%
(2) ポリオキシラノリンアルコール誘導体 (30モル付加)	2.0
(3) ポリオキシエチレン (20モル付加) セチルエーテル	2.0
(4) ポリオキシプロピレン (12モル付加) ラウリルエーテル	1.0
(5) ポリオキシエチレン (5モル付加) セチルエーテル	1.0
(6) スクワラン	20.0
(7) 脱臭ラノリン	40.0
(8) 精製ワセリン	1.0
(9) ミツロウ	2.0
(10) ヘキサデシルアジペイト	24.0
(11) コラーゲン加水分解物	0.1
(12) 香料	適量
(13) L-アスコルビン酸	0.5
(14) EDTA塩	0.2
(15) バラフェニレンジアミン	1.0
(16) アンモニア水 (28%)	5.0
(17) イオン交換水	バランス

(製法) (2)、(3)、(4)を(1)に添加して50°Cで加熱溶  
解する。一方、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)を70°Cで溶解さ  
せた後、(12)を添加して温度を50°Cに調節し、これを  
攪拌を続けながら徐々に(1)に添加し、ホモミキサー処  
理により乳化する。次に該乳化物に(11)、(14)、(15)、(1  
6)を溶解させた(17)を添加することにより、水中油型染  
毛剤を得た。

## 【0062】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の酸化染毛  
剤は温度安定性に優れ、毛髪への付着性がよく、のばし  
やすいものであると共に、塗布後の粘度低下による垂れ  
落ちがなく、毛髪の感触もなめらかでパサつきのないも  
のである。